# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

02-020505 (43)Date of publication of application: 24.01.1990

(51)Int.Cl.

COSF 8/04

(21)Application number: 63-255720 (22)Date of filing:

11 10 1988

(71)Applicant : AZIZIAN HORMOZ

(72)Inventor: AZIZIAN HORMOZ

(30)Priority

Priority number: 88 210408

Priority date: 23.06.1988 Priority country: US

## (54) DEUTERATION OF POLYMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To selectively add a deuterium to the ethylene series double bond of a specific elastic polymer material to enhance oxidation stability by thermally reacting the polymer material with a pressurized deuterium gas in the presence of a catalyst in an organic solvent. CONSTITUTION: (A) A polymer material selected from among polybutadiene, polyisoprene, acrylonitrile-(styrene-) butadiene copolymer, and styrene-butadiene (-styrene block) copolymer and (B) a pressurized deuterium gas are thermally reacted together in the presence of (C) a catalyst [e.g. [(C6H5)3P]3RhCl], and if necessary, a cocatalyst [e.g. (C6H5)3P] in an organic solvent (e.g. chlorobenzene) to selectively add the B component to the ethylene series double bond of the A component to cause deuteration so that 50-100% of the double bond is saturated. @ 日本国特許庁(JP)

の特許出願公開

# @ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-20505

®Int.Cl. 5 C 08 F 8/04 識別記号 MGB 庁内整理番号 7311-4.J ❸公開 平成2年(1990)1月24日

雍杏請求 未請求 請求項の数 10 (全9頁)

G発明の名称 ポリマーの重水素化

②特 頭 昭63-255720

②出 類 昭63(1988)10月11日

優先権主張 @1988年 6 月23日@米国(US)@210,408

®発 明 者 ホーモッ アジジアン カナダ国 エル5ェー 3エックス 1, オンタリオ, ミシソーガ, カネフ クレッセント 3620, ナンパー 1210

⑪出 顕 人 ホーモツ アジジアン カナダ国 エル5エー 3エツクス 1, オンタリオ, ミシ ソーガ, カネフ クレツセント 3620, ナンパー 1210

內代 理 人 弁理士 岡部 正夫 外6名

明報書

- 1.発明の名称 ポリマーの頭水素化
- 2.特許請求の範囲
  - 1. ビニルモノマーと1、3 共復ジエンの様性付加コポリマーに於て、ポリマー作品およびコポリマーに終する込まれているうとユニットからの僧様エチレン系二重都たの約50パーセント乃至約100パーセントを追和するほに耐記コポリマーが選択的に貢水業化されていることを特徴とするコポリマー。
  - 契に前記ピニルモノマーが、アクリロニト リル、スチレンおよびそれらの混合物からな る群から選ばれることを特徴とする請求項1 記載のコポリマー。
  - 9. 更に前記1、3 共役ジェンが、ブタジェン、イソブレン、および天然ゴムからなる群から選ばれることを特徴とする語求項1記載のコポリマー。
  - 4. 更に前記コポリマー中の1,3-共役ジエ

- ンのパーセントが、少なくとも約40モルパ ーセントであることを特徴とする請求項1記 組のコポリマー。
- 5. エチレン系二重結合の約50パーセント乃 至約100パーセントが重水素透加により飽 和されることを特徴とする選択的重水素化ポ リブタジエン。
  - 8. エチレン系二重結合の約50パーセント乃 系約100パーセントが頂水楽添加により飲 和されることを特徴とする選択的质水楽化ポ リイソブレン。
  - 請求項4記載のコポリマーから作られることを特徴とする加級生成物。
  - a. ポリブタジエン、ポリイソプレン、アクリ ロニトリルーブタジエンコポリマー、ステレンーブタ ジエンースチレンブロックコポリマー、 およ びアクリロニトリルーステレンーブタジエン コポリマーからなる前から弱されて弾性 裏 な 核材料のエチレン系二重動的ご原水系を選択

付加する工程を含み更に輸記エチレン系ニ追・ 結合の約50パーセント乃至約100パーセントかま約100パーセントかま約100パーセントのでありまする弾性ポリントの設立方法。

- 5. 型に温积的度水素付加が、前記弾性ポリマー材料を触媒を含む適当な有機溶性中の溶液中で加圧度水素ガスの存在下で加熱することで実施されることを特徴とする請求項目記載の制造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、酸化安定性が強化された新規の原水 素化弾性ポリマーおよびコポリマー組成物、およびそれらの製造方法に係るものである。

NBR、スチレンーブタジエンコポリマー(S BR)、スチレンーブタジエンースチレンブロッ

マコポリマー (SBS)、およびアクリロニトリルーステレンープタヴェンコポリマー (ABS) の名組組成物の選択の水楽版加の特殊方法が、 29号 [久原その他 (Kubo etal.)]、および第4、464、515号 [レンベルモの他 (Respet etal.)] および気備 (Depet etal.)] によって例算されている。

Rethods \*) 論文によって発表された。ペンタエ リストールテトラへキサノエートのようなエステ ル間滑削は、少なくとも水布忽子の約80パーセ ントを成水浦で獲換されることで、等しく酸化安 定性が破成されることが見出された。

現在、ポリ(1.3-ジェン)および1.3-共復ウエンとビニルモノマーの弾性コポリマーに 成本者を付加して前記HSNの直太深処和門故は を生成することが、未処理または水深値加ポリマー に比べて優化既試性を導しく増大することにな ることが見出されている。未免明によるポリマー においては、この微化版試性のよい増大が二品 結合への順水業の協加で達成されている。

ト(1、2・付加からの側角二面結合)等の構造 しユニットに対する1 側の不線和結合を含む取り プラジエンである。 世本形では、2 側の成本 ほ子が接送しユニット中に存在する6 側の水素 でで加わって重水素化ポリマーを与え、この底 ま化ポリマーでは水素と重水素原子の合計数の な25原子パーセントが産業であるのこと は、エステルをベースにした関連制中の少なくと も約80%の水素が成水素で置換されて、はどめ て酸化安定性が寄しく場と

以下に詳細に述べられる実験結果は、62パーセントプタジエンを含むNBR型ゴムに対して本 第化した相成物以上に顕水海化物の酸化膨低性が 実質的に改良されていることを示しており、これ は使か4、3重型パーセントの風水率に対応する ものである。本発明が対応しているエラストマー の内で最も不動和度の高いポリプタジエンにおい インフィン場合の飽和が6.9原原パーセ ント面米海を付加場合している。

係わっており、ここではエチレン系二重結合の約 5 0 乃至約1 0 0 パーセントが 盧永楽によって始 相されている。

本発明による原本素化組成物は、美俊ジエンの 及恵または合成かモポリマーまたはコポリマーの 東来消化によって製造することができる。これら のポリマーまたはコポリマーは、骨格中にエチレ ン系不飽和組合を含んでおりまたは組み込まれた ジェンスニーットのたほぼよれる側根を含んすい 本発明による 度水溶化ポリマー およびコポリマ 一の特別に有利な点は、これらの 庭水素化ポリマー およびコポリマー を既存の 水素 活加 装置を用いて下記 元 示すように改良された 酸化低低性を有する ことができることである。

改良された酸化低抗性を有する合成ゴムを供給する酸点から、米魚明はその特酸の1つにおいて、ビニルモノマーと1,33 - 共役ジエンツ時間の1つにおいて付加コポリマーを選択的に重水素化して、ポリマー構造中に組み込まれているジエンユニット中のエチレン系二道結合の約50パーセント乃至約100パーセントを飽和させることができるより貸ましい具体領では、ブタジエンとアクリロニトリルおよびまたはスチレンとのコポリマーが選択的に貫水素化されて、重水素化NBR、SBSR、SBSRはABS一般エラストマーをよることができる。

別の特徴では、本発明は選択的に重水素化され たブタヴェンおよびイソブレンのホモポリマーに

る。 風水森の経済的な使用法とと、エチレン不 結合の実質的に全感が重水森で飽和される製品の 製造に関しては、好ましくは対対質反応で素調子社 製と選水準化されるポリマーが溶膜原され な、典質的にはオートクレーブ中で、重水素が により加圧反応する。一般的には、不均質触型系 により加圧反応する。一般的には、不均質触型系 は、製品の耐気性が構大になる100パーセント 機和限を達成するととがせない。

本条明に従ってエラストマーを制造するために 産素高化される不飽和ポリマーは、共食ウエンの 別性あやポリマーまたは適当な共食ウエンを当ら なビニルやリマーは、ランダム、交互またはプロ マウコポリマーは、ランダム、交互またはプロ マクコポリマーは、ランダム、交互まなはプロ シニンは、C。へC。共食ジエン、例えばフタラ エンはよてソプレンを含んでいる。適当な代エ ル・セノマーは、アクリロニトリルおよびメタクリ フリル酸およびメチルスチレン、フリル酸およよメタクリルのほ数 ルキルエステル、およびビニルエステル個えば酢 酸ビニル等である。

kk & 化性ゴムのような実用的応用細で使用する ためには、未発明によるポリマーは、合成づする ほにおいてよく知られている過当な方法を用いて コンパウンド化、強化および加減されることがで さる。特にNBRゴムに関連するこのような方法 ("Bitrile Elastomers")という知目でパンダ ーピルト ラパー ハンドブック (Vanderbilt Rubber Handbook)の169-187頁に記載する まなびの所力法に関する数率としてこでも考 および応用力法に関する数率としてこでも考 ために関う数率を

エチレン系不飽和ゴムまたはエラストマーは、一般にガスケット、化学被関のライニング、タイヤ および類似品用に使用されるが、これら使用 画においてこれらのゴム材料が化学的作用または 老化、例えば酸化によって機関しやすいものせる 5。このようなエチレン系不数和基を有するポリ

とされている.

方法が水震線加に有効であると示されていそれら 材材の塩水素化に用いることができる。以下の間 対非の間示は、水発明の範囲内と変解される 重水 形化効準体に対応する、エチレンン系不飽和エラス トマーの水消化に関連している。

来 国 特 許 称 3 、 7 0 0 、 6 3 7 9 【フィンチ (Finch) ] は、ブタジエンまたはイソプレンとア クリロニトリルルまたはメタクリロニトリルル変の の交 医弾性コポリマーを、水湍振加度として化 学式 (R, E) z hhx (C こで、 X はハロゲン (好ましくは Clまたは Br)、 E は P または As、 R は 1 乃至 2 0 の C 原子 および 早 に 穷 香 版 不 個 和性 を 有 す る オ 機 グループである ) の 均質 ロ ジウム ハライド 賃 作を用いる 水 煮 協加 法 を 記載 している。

米国特許第3,098,208号[クローズ (Krause]]は、残留不均和基を含む共復ジェンの 非治浴性ポリマー、例えばスチレンーブタジェン リポリマー、の認問が刺中のポリマー分散ラテッ クスにトリス(トリーフェニル)クロルロジウム のような均質水素均加酸混谷在下で水素を組給す マーのゴムを化学的作用および老化に対して紙机性を持たせるには、水煮添加によるのが宜しいことはよく知られている。例えば、ラバー ワールド(Rubber Norld)、190巻、2号、36-47買にある「高度盤和ニトリルー新規の高温財然性、化学紙換性エラストマー」

( "Highly saturated nitrile - a new high tanperature, chemical resistant clastoser") と称する項目を参考例とすることができる。数 う 関しなかった事であるが、現水電化ポリマーの 酸化既該性よりも著しく増加していることであり、これは 直水 報 生 和 情報 前 に関する以前の 所環環境所 研究によっては 遠思できない 程に 調 者 な 能 伝 該 性 甲 大 であることが、 見出されている。

解達したように、木集協加に均質機構システム を用いる方法は、木発明による重水素化材料を製 連するのに対逆に加いられるが、同じく本器協加 に用いられる既加の不均質機模システムおよび方 法もまた、このような不均質機模システムおよび 法もまた、このような不均質機模システムおよび

ることによる水岩抵加力法を記載している。

英国勢 新第 1 、5 5 8 、4 9 1 号 (パイエル 注) は、α、β - 不飽和カルボン酸またはその誘 現体と共役二点 新合を有する不飽和炭化木溶、例 気行ブタリロニトリルーブタジエンとのコポリマ 一の溶液中で未深添加する方法を記述しており、 ここでは触媒として1 価または3 価ロジウムハラ イド指係および助触媒として指係の結合配位子、 例えば ((c,u),),p), ghc1 触媒と ((c,u),),p助触媒を

未開輸計解4,337,328号、第4,38 4.081号、および第4,452,951号 (久保およびその他(Kubo et al.)]は、残役タニンポリマー、特にポリイソプレンおよび天然でム、ポリブタジエン、NBR、およびSBRの水楽協加に不均質触媒システムを用いることを起転している。

来国特許第4.464.515号および第 4.503.196号[レンベルおよびその他 (Reapol et al.)]は、共役ジエンと共順合できる モノマーのコポリマー、 例えばブタジェンとスチレンのブロックコポリマー中の C = C 結合を有するコポリマー 溶液での選択的水素添加に有用な放
煤ノ助除炭システムを記載している。

英国特許出類公告第2,070,023A[ジ コンソン マティー アンド カムパニィ (Johnson Watthey & Coopsay)] は、不飽和有機 材料、例えばABS - 型コポリマーの水素添加用 歴盤システムおよび水素添加方法を記載している。

上述の米国特許第3,700,637号、第 3,898,208号、第4,337,329

0 ・ 2 g および助検 様 P(C<sub>e</sub>N<sub>e</sub>)<sub>2</sub> 2 ・ 0 g を加えた。オートクレーブを閉じて、河び N ・ を 5 分間 は、 5 など たまートクレーブが D ・ 3 ス で 5 か同 : 3 0 M P a に加圧された。 次に圧を 扱いてから、 再び 3 ・ 4 5 M P a に加圧した。 腹 体を 間 が して、 退合物を i 5 0 ℃ に加熱し反応を 速め さ た。

今、第4、384、0819、第4、452、9 51号、第4、464、615号、第4、60 3、196号、および第4、452、950号、 英詞解訴第1、658、491号および美国特許 出版公告第2、070、023 人号は、ビールモ ノマーと1、3 - 共役ジエンとの弾性付加コポリ マーの本演談加用各種方法の間示のための参考例 として、ここでは組み込まれている。

# (1) 順水素化方法

を示すC-D仲縮へのシフトを示していた。

上述で示した条件よりも少量の触媒/助触媒 よびより低い反応温度を使用することができた。 可及的に完全な生成物の度水素化を確保するため には、より厳しい条件が選択された。

バーブナンN3810の別のサンブル50g が、同じ製造技を使用して、D。の代わりに対。 を使って未累協加された。再び、スペクトル制定 によって、炭素-炭素二重結合の100パーセン ト末福細が浸成されて、ニトリル基の違元が起 らなかったことが確認された。

#### 特別平2-20505 (6)

#### 第 1 表

ポリマー/コポリマー	森水本化 パーセント	0/8 + 0 %	D重量%				
バープナンN38 10	100	20	6.3				
62%ブタジエン含有アクリロニトリルー							
プラジエン コポリマー							
アメルボール(ANESPOL) 1502.8.F.	100	15	5.8				
グッドリッテ (Goodelich) -75%ブタジエン							
含有ステレンープタジエン							
コポリマー							
クラトン(MRATON)1101. シェル(Shell)	100	17	5.5				
67%プタジエン含有スチレン~							
ブタジエンーステレン プロック							
コポッマー							
シスーポリプタジエン	100	25	6.5				
天然ゴム	85	17	1.8				

ウエン/ビニルモノマーコポリマーにおいては、 取扱加 城物の物性に成大の影響を与えるポリー 一物性は、ビニルモノマーの含用である。一般的な 城市としては、ポリマー単位の少なくとも40パーセントがウエンでなければならず、これによって加 成 物が 物理性 状でエラストマーと なりづんとして 相比 となる

## (II) コンパウンディング (混練り) および 物理試験

照水流化NBRと水源化NBRサンブルが上途のように製造され、次に第2表で示したベース列 がを用いて6×12ゴム線り 膜で隔縁りされた。 材材の分子類が完全機和しているので、これらサ ンプル鍵ラジカルメカニズムで製減結合された。 第13度に深したようにパーオキサイドー助剤を用 いて、銀銭線を対達成された。

# 第 2 表

ж	ŋ	4	-								100.0
N	5	Б	0	カ	-	*	ν				50.0
紋	ſt	7	Ŋ	*	v	,	۵	• )			10.0
ńż	化	更	稻								\$.0
2	テ	7	ŋ	ν	M						1.0
羅	换	ø	7	×	=	ル	7	Ę	צ	6)	2.6
2	-	7	-	+	٠	ブ	۲	۴	ŋ	ルイミダゾールロ	2.0
1	;	2	*	ij	7	ş	ジ	×	ν	(65%) d3	10.0
к	_	+	*	*	,	ĸ	.,				6.5

- a) マグライト K ホワイタッカー (Waglite K-Whittaker) 、クラーク ダニエル (Clock & Doniels)
- b) エージライト・スーパーフレックス (Agerite Superflex ) G (75%有効分) -バンダービルト (Vanderbilt)
- c) バノックス (Yanox)MTI-バンダービルト
- d) リコン(Ricon)1 5 3 D コロラド化学スペ シャリティース社(Colorado Chemical Sancialties Inc.)

- c) バノックスDBPH-50-バンダービルト (1(1) 放化的老化抵抗性
- 空気老化が、ASTM D-573-81の 「ウなオープン中のゴム変質」
- 《『mbbber-batterforstion in an Aft over") 方法に収って実施された。パーオキウイド加鉱物 、 2 特別の直接、即5 15 0 ひと 1 6 0 ひで並 化試験をされた。周本素化および水素化NBRの 未老化および 1 5 0 でと 1 6 0 ひでの老化サンプ ルに対する物球試験結果が、第 3 表および深 4 表 に契約されている。

第 3 表 (150°C)

老化時間				8	48	0	720		
	D-NBR	H-NBR	D-KBR	11-HOR	D-88R	H-NBR	D-NBR	H-NSR	
使 度**	80	76	88	87	69	90	92	52	
同变化 <sup>63</sup>	0	0	+8	•11	+9	+14	+12	+16	
100%モジュラス、MPa	1.7	1.4	18.2	18.8	-	-	-	-	
甲变化、%	0	0	+136	+154	-	-	-	-	
引張り強さ、MPa	20.8	25.1	25.2	24.8	24.4	28.1	23.0	24.5	
仲 度、%	220	300	150	145	95	100	70	75	
问变化。%	0 .	. 0	-32	-52	-57	-67	-68	-75	

注。 a)ショア一硬度試験A型タイプ2、5秒読み b)元の硬度からの変化

第 4 表 (160 ℃)

老化時間		0	24							20	215	
	D-KBR	II-NBR	D-MBR	II-NBR	9-88R	II-NBR	9-NBR	H-NBR	D-NBR	H-NSR	D-NBR	(I-NBR
硬 准"	80	76	85	81	88	83	88	86	90	88	90	88
间变化的	0	Ð	+5	+5	+8	•7	+8	+10	+10	+12	+10	+12
100%モジュラス、MPa	7.7	7.4	14.0	13.4	16.0	15.7	16.7	16.8	19.2	19.1	20.2	20.0
阿炎化、%	0	0	+82	181	+107	+112	+116	1124	+149	+158	+162	+170
引張り強さ、WPa	20.8	25.1 .	28.1	28.0	25.4	27.8	26.2	25.4	25.8	27.3	23.3	25.9
问变化、%	0	0	+25.5	+11.5	+22	+10.7	+26.0	+1	+24	+7	+12	+3
伸 度、%	220	300	190	220	170	195	175	170	150	155	125	135
同变化、%	0	8	-13.6	-26.6	-22.7	-35	-20.5	-43	-32.0	-48	-43	-55

注. おショアー硬度試験A型タイプ2,5秒読み り元の硬度からの変化

# 特開平2-20505 (8)

パーオキサイト加低物の150℃および160℃ 空氣老化試験後における伸進保持性は、第3点数 よび弱4歳の「パーセント変化」に対応して、そ れぞれ第1回および第2回に示した。これらの第 1 図および第2 図から刊るように、産水米化NB Rサンブルは150℃および160℃の両方にお いて優れた高温振抗性を示している。 原水添化NBR (D-NBR) と水素化NBR (H-NBR) の間の違いは、160℃でより大 きく表われている。例えば160℃では水霧化 NBRが約40時間後に元の仲度の30%を失な っているが、順水溶化NBRの似たような仲度級 少は老化120時間後にのみ初めて嵌われてい る。 老 化 2 1 8 時 間 後 に 、 重 水 素 化 N B R 辻 種 限 付迎の43%酸となったが、水米化NBRでは 5 5 % 孫であった。これらのデータは、直木素化 NBRの敵化安定性における木質的な朋大が、水 者化NBRよりも適かに優れていることを表わし ている。全体的にみて、風水消化NBRは、これ らの促進者化試験条件に対し、少なくとも水準化

NBRより少なくとも2倍の耐久性を示してい

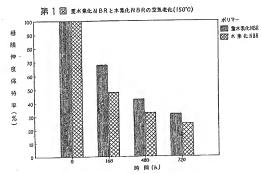
議長されるならは、原水液化NBRはまた水素化 NBRよりもオゾンに対してより超時間側久でき ることになる。しかしながら、加熱老化以前 気される顕水が成良は、夏水素化NBFがこれま で使用されているよりも遙かに広端な無底的技能 を有する超級と特殊エラストマーであることを示 している。

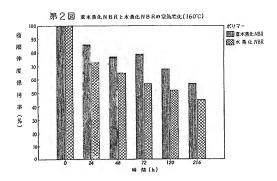
4.閉扇の簡単な説明

第1回は150℃での追水素化NBRと水素化 NBRサンブルの 協競的度パーセントを比較した はグラフである。 第2回は160℃での追水素化NBRと水素化

第2間は160℃での電水素化NBRと水素化 NBRサンブルの機器伸進パーセントを比較した Mグラフである。

### 陸高の浄杏(内容に変更なし)





別紙の通り、図面1通を提出致します。 华 統 袖 狂 獄 (方式) 平成1年3月2日 特許疗長官 古田文 級 級 1. 作件の表示 昭和63年特許顧第255720号 2. 急明の名称 ポリマーの重木素化 1. 前正をする者 お作との関係 特許出願人 作所 カナダ国 エルBエー 3エックス1、オンタリル ミシソーガ、カネフ クレッセント 3620、 ナンバー 1210 重名 ホーモツ アジジアン 4. 化 难 人 作済 東京都千代田区丸の内3-2-3. 富士ピル 502号室 電話 (213) 1561 (代表) 瓜名 (6444) 并理士 国 悠 5. 補正命令の目付 昭和64年 1月 6日 (疫送日:平成 1年 1月31日) 6. 補正の対象 「 図 前 」 7. 補圧の内容 別紙のとおり 図前の外の内容に変更なし 特許方

1, 3, 2